

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-057913

(43)Date of publication of application : 03.03.1995

(51)Int.Cl.

H01F 1/08

B22F 1/00

C22C 33/02

(21)Application number : 05-198056 (71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 10.08.1993 (72)Inventor : TANIGUCHI FUMITAKE
NOGUCHI MASAKO
KOJO KATSUHIKO

(54) PRODUCTION OF RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an R-T-B based permanent magnet having high coercive force by mixing an R-T-B based alloy powder principally composed of R2T14B and an R-T based alloy powder having low R eutectic ratio and low melting point.
CONSTITUTION: In the method for producing an R-T-B based rare earth permanent magnet having main compositional phase, i.e. a main phase principally comprising an R2T14B based intermetallic compound (R represents one or more than one kind of rare earth element including Y, T represents one or more than one kind of transition metal) and an R rich phase, the R-T-B based alloy powder containing 95% or above of R2T14B based intermetallic compound in surface ratio admixed with 8-15wt.% of R-T-B based alloy powder containing 10% or less of R eutectic in surface ratio and then the mixture is molded and sintered to produce a rare earth permanent magnet. This method produces an R-T-B based permanent magnet having high coercive force iHc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

R4

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-57913

(43)公開日 平成7年(1995)3月3日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----------------|-------------|
| H 0 1 F 1/08 | | | | |
| B 2 2 F 1/00 | | W | | |
| C 2 2 C 33/02 | | J | | |
| | | | H 0 1 F 1/ 08 | B |
| | | | 審査請求 未請求 請求項の数5 | O L (全 5 頁) |

(21)出願番号 特願平5-198056

(22)出願日 平成5年(1993)8月10日

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 谷口 文丈

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 野口 雅子

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 古城 勝彦

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 大場 充

(54)【発明の名称】 希土類永久磁石およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、保磁力 $i H_c$ が高い希土類永久磁石を提供することを目的とする。

【構成】 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物 (RはYを含む希土類元素の1種または2種以上、Tは遷移金属の1種または2種以上) を主体とする主相とRリッチ相とを主構成相とするR-T-B系希土類永久磁石の製造方法において、 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物の面積率が95%以上であるR-T-B系合金粉末に、R共晶の面積率が10%以下であるR-T系合金粉末8~15wt%の範囲で添加・混合後、成形、焼結する希土類永久磁石の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物 (R は Y を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上、 T は遷移金属の 1 種または 2 種以上) を主体とする主相と R リッチ相とを主構成相とする $R-T-B$ 系希土類永久磁石の製造方法において、

$R_2T_{14}B$ 系金属間化合物の面積率が 95% 以上である $R-T-B$ 系合金粉末に、 R 共晶の面積率が 10% 以下である $R-T$ 系合金粉末 8~15wt% の範囲で添加・混合後、成形、焼結する希土類永久磁石の製造方法。

【請求項 2】 $R-T-B$ 系合金粉末が $27wt\% \leq R \leq 30wt\%$ 、 $1.0wt\% \leq B \leq 1.2wt\%$ 、 $T:bal$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項 3】 R として Dy を含む $R-T$ 系合金粉末を用いることを特徴とする請求項 2 に記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項 4】 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物 (R は Y を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上、 T は遷移金属の 1 種または 2 種以上) を主体とする主相と R リッチ相を主構成相とする $R-T-B$ 系希土類永久磁石であって、 $30.0wt\% \leq R \leq 33.0wt\%$ 、 $0.93wt\% \leq B \leq 1.02wt\%$ 、 $T:bal$ なる組成を有し、最大エネルギー積 $(BH)_{max} \geq 30$ (MGOe)、かつ保磁力 $iH_c \geq 30$ (kOe) であることを特徴とする希土類永久磁石。

【請求項 5】 R として Nd 、 Dy 含有し、 $21.0wt\% \leq Nd \leq 23.0wt\%$ 、 $7.5t\% \leq Dy \leq 12.0wt\%$ である請求項 4 に記載の希土類永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は希土類元素 R 、遷移金属 T 、ホウ素 B を主成分とする $R-T-B$ 系希土類永久磁石およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希土類磁石の中でも $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、 $Sm-Co$ 系磁石と比べて、主成分である Nd が資源的に豊富であること、磁気特性に優れていること等の理由で急速に需要が増大している。しかし、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石はキュリー点 T_c が低い ($Nd_2Fe_{14}B_1$ で $312^\circ C$) ため、磁気特性の温度による影響が大きい。特に保磁力 iH_c は温度上昇に伴い低下しやすく、高温での使用は制限される。そのため、高温において保磁力 iH_c が低下しても使用に支障をきたさない程度に保磁力 iH_c を高めることは重要な課題であり、種々の試みがなされている。

【0003】 例えば、特開平 4-155902 号には、結晶粒の中心部より粒界近傍で Dy 、 Tb の濃度が高くなるよう組織を制御し、残留磁束密度を低下させずに得られる高保磁力な $Nd-Fe-B$ 系永久磁石が提案され

ている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記特開平 4-155902 号に提案される永久磁石であっても保磁力 iH_c は最大 20kOe 程度であり、実用として十分な信頼性を得るためには更に高保磁力な $Nd-Fe-B$ 系永久磁石であることが望ましい。したがって、本発明は保磁力 iH_c が高い $R-T-B$ 系永久磁石を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物 (R は Y を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上、 T は遷移金属の 1 種または 2 種以上) を主体とする主相と R リッチ相を主構成相とする $R-T-B$ 系希土類永久磁石の製造方法において、 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物の面積率が 95% 以上である $R-T-B$ 系合金粉末に、面積率で R 共晶が 10% 以下である $R-T$ 系合金粉末 8~15wt% の範囲で添加・混合後、成形、焼結する希土類永久磁石の製造方法である。

【0006】 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物の面積率が 95% 以上である $R-T-B$ 系合金粉末は、 $27wt\% \leq R \leq 30wt\%$ 、 $1wt\% \leq B \leq 1.2wt\%$ 、 $T:bal$ なる組成を有すれば得ることができる。また $R-T$ 系合金粉末は、 R としては Dy を含むことが望ましい。

【0007】

【作用】 本発明において、 $R-T-B$ 系合金粉末の $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物相の面積率は 95% 以上とする。 $R-T-B$ 系合金粉末は磁性を担う $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物相単相に近い方が望ましく、 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物相が 95% 未満であると、組織の残部を占める軟磁性な $\alpha-Fe$ を主体とする不純物相が、磁気特性を低下させる要因となる。 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物相の面積率が 95% 以上である $R-T-B$ 系合金粉末は、例えば $27wt\% \leq R \leq 30wt\%$ 、 $1.0wt\% \leq B \leq 1.2wt\%$ 、 $T:bal$ とすれば得ることができる。

【0008】 R 量が $27wt\%$ 未満であると $\alpha-Fe$ の晶出量が増加し、 $30wt\%$ を越えると微細な R リッチ相の残留が多く、その後の粉碎過程などで酸化が激しくなるので、 $27wt\% \leq R \leq 30wt\%$ であるのが望ましい。 B 量が $1.0wt\%$ 未満であると均質化処理に長時間かけないと $\alpha-Fe$ の拡散が行われず、また軟磁性相である R_2T_{17} 相等が析出し、磁気特性を低下させる要因となる。 $1.2wt\%$ を越えると B リッチ相 (RT_4B_4) を生成し、この生成に R が消費されるために R が不足気味になり、 $\alpha-Fe$ を生成し易くなる。つまり B 量が $1.2wt\%$ を越えると R を低下した場合と同様に $\alpha-Fe$ 相が析出しやすくなり、熱処理による均質化処理を行っても拡散しきれず、磁気特性が低下する要因となる。したがって、 $1.0wt\% \leq B \leq 1.2wt\%$ の範囲であるのが望ましい。

【0009】R-T-B系合金粉末を上記のような組成範囲に設定するためには、Ndリッチ相を形成するR-T系合金粉末にはBを添加しないことが必要である。R-T系合金粉末にBを添加すると、R-T-B系合金粉末とR-T系合金粉末との混合後の組成全体としてBが過剰となるためBリッチ相(R₂T₁₄B₄相)が生成し、粗大化する。そのBリッチ相生成にRが消費されるためにRが不足気味になり、液相として実効的な働きをするRリッチ相が減少するので、磁気特性は改善されない。

【0010】また、低融点なR-T系合金粉末を別に作製して使用することにより、液相焼結に必要なR-T相を有効に活用でき、焼結温度の低下が可能となり、また、焼結後の結晶粒径など組織の制御、均一化が容易になり、残留磁束密度B_rをそれ程低下させることなく保磁力iH_cを向上させることができる。

【0011】本発明において、R-T系合金粉末のR共晶の面積率は10%以下とする。R共晶は活性なRからなるので酸化されやすく、酸化されると非磁性なNd₂O₃相が生成し、液相として実効的な働きをするRリッチ相を減少させるため保磁力が低下し、さらに焼結性も低下するので、できるだけ少ない方が望ましい。図1にR-T系合金インゴットのR共晶の面積率とそのインゴットを水素処理後、500μm以下となるよう粗粉碎した場合のR-T系合金粉末の粗粉の酸素量を示す。図1より、R共晶の増加にともない粗粉の酸素量は直線的に増加し、R共晶の面積率が10%以下の時、粗粉の酸素量が2000ppm以下と少ないことがわかる。また、R共晶は融点が低く、そのような低融点相は焼結時に粘度の小さな液相となり、配向を乱すので、できるだけ少ない方が望ましい。したがって、R-T系合金粉末のR共晶は面積率で10%以下とする。

【0012】以上のようにR₂T₁₄B相の面積率を設定した主相形成合金であるR-T-B系合金粉末に対する、Rリッチ相形成合金である粉末R-T系合金粉末の混合量は8~15wt%とする。R-T系合金粉末の混合量を、混合後の総R量を一定になるように混合量を低下させていくと、焼結性、保磁力iH_cが低下していき、8wt%未満では低下が著しい。よって混合量は8wt%以上とする。また、15wt%を越えるとiH_cの改善効果が低下し、B_rが著しく低下する。よってR-T系合金粉末の混合量は8~15wt%の範囲とする。

【0013】R-T系合金粉末のR共晶の面積率を10%以下に低減するためには、例えば、R70wt%以下、T:Baとすればよい。またさらにR共晶の面積率を10%以下にしても、Rが55wt%未満では、R-T-B系合金粉末、R-T系合金粉末混合後の総R量が不足するため磁気特性、特に保磁力が低下しやすくなる。したがって、55≤R≤70とするのが望ましい。R-T系合金粉末において、Rは希土類元素から選択すれば

良いが、特に望ましいのはDyである。Dyは異方性磁界H_Aが大きいので保磁力iH_cを向上させることができ、さらにDyを添加することにより共晶量を容易に低下できる。

【0014】Dyを添加することにより共晶量を低下できる理由を例を上げて説明する。例えば、全体組成がNd₁Fe₂であるNd-Fe二元系の合金溶湯を冷却固化する場合、生成温度の関係(Nd₂Fe₁₇相、Nd₁Fe₂相の生成温度は1185℃、1130℃)でNd₁Fe₂相ではなくNd₂Fe₁₇相が生成する。Nd₂Fe₁₇相が生成するとFeが大幅に消費されるので余ったNdがNd共晶になり、Nd₁Fe₂相は生成しない。したがって、Nd共晶が晶出するのはNd₂Fe₁₇相が生成する為であると認められるので、Nd共晶を低減するにはNd₁Fe₂相を先に晶出させればよい。そこで、Dyを添加するとNd-Dy-Fe三元系では生成温度が高いDy₁Fe₂相(生成温度:1270℃)を生成する。Dy₁Fe₂相が生成することにより本来、Nd₂Fe₁₇相(生成温度:1185℃)よりも生成温度の低いNd₁Fe₂相(生成温度:1130℃)が優先的に晶出し、R共晶を低減することが可能となる。

【0015】R-T-B系合金粉末、R-T系合金粉末の成分の遷移金属Tとしては従来から用いられているFe、Co、Ni等を用いることができるが、Niは焼結性を悪化し、磁気特性を低下させる傾向にあるのでFe、Coとするのが望ましい。

【0016】なお、本発明においてR₂T₁₄B系金属間化合物相、R共晶の面積率は、走査型電子顕微鏡を用いて求めた。具体的には、400倍の組織写真を得、組織写真から5mm間隔で点を抽出し、その点に占めるR₂T₁₄B系金属間化合物相、R共晶の割合を面積率とした。

【0017】

【実施例】(実施例1)純度95%以上のNd、Dy、B、電解鉄を使用し高周波溶解によって重量比で25.0Nd-3.0Dy-70.9Fe-1.1Bからなる合金1と重量比で60.0Dy-40.0FeからなるR共晶の面積率が0%である合金2を準備した。主相形成合金である合金1について1100℃×20Hの均質化処理をし、(Nd、Dy)₂Fe₁₄B相の面積率を97%とした後粗粉碎し、平均粒径15~25μmのR-T-B系合金粉末とした。Rリッチ相形成合金である合金2については溶解冷却後、これを粗粉碎し平均粒径15~25μmのR-T系合金粉末とした。R-T-B系合金粉末に、R-T系合金粉末を表1に示す7通りの配合比で混合し、これをN₂を粉碎媒体としジェットミルによって平均粒径2~5μmになるように微粉碎した。得られた微粉碎粉を10kOeの磁場中で成形圧力2ton/cm²で横磁場成形した。成形体は真空中で1100℃×2Hで焼結を行った。焼結体はAr雰囲気中で

900℃×2Hの1次熱処理をした後600℃×1Hの2次熱処理を行った。以上の手順で得られた永久磁石の磁気特性の測定結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

| | 配合比 合金1:合金2 | 磁気特性 | | | 密度 g/cm ² |
|------|----------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | | B _r (kG) | iH _c (kOe) | (BH) _m (MGOe) | |
| 本発明例 | 92.0:8.0 | 11.78 | 26.01 | 30.08 | 7.69 |
| | 89.0:11.0 | 11.67 | 31.80 | 30.50 | 7.67 |
| | 87.5:12.5 | 11.46 | 33.98 | 31.23 | 7.66 |
| | 86.0:14.0 | 11.21 | 31.47 | 30.10 | 7.66 |
| | 85.0:15.0 | 10.94 | 29.80 | 28.17 | 7.66 |
| 比較例 | 94.0:6.0 | 8.42 | 0.17 | 0.55 | 7.08 |
| | 82.0:18.0 | 9.93 | 24.86 | 23.51 | 7.66 |

【0019】表1よりR-T-B系合金粉末：R-T系合金粉末の配合比が92.0:8.0~85.0:15.0の範囲であれば、B_rが低下せずに高い保磁力iH_cを有する永久磁石が得られ、特に合金2を11.0~14.0の範囲で添加した場合、保磁力iH_c、最大エネルギー積(BH)_{max}がともに30を越える高い磁気特性を有する永久磁石が得られることがわかる。一方、配合比が94.0:6.0の時は、焼結体が収縮せず磁気特性が著しく低下した。また、配合比が82.0:18.0の時は、主相の体積占有率が少なくなるため、十分な磁気特性は得られなかった。なお、合金2の添加量が11.0の時に得られた永久磁石の組成は重量比で22.5Nd-9.27Dy-0.98B-残Feであり、添加量が14.0の時に得られた永久磁石の組成は21.5Nd-10.98Dy-0.95B-残Feであった。

【0020】(実施例2) 実施例1と同様な組成の合金1、2を準備し、R-T-B系合金中のR₂T₁₄B系金属間化合物相の面積率と磁気特性との依存性を評価した。合金1を均質化処理することにより、R₂T₁₄B系金属間化合物相の面積率が85%、90%、95%、9

8%、100%と異なる合金を得、実施例1と同様に粗粉碎し、平均粒径15~25μmのR-T-B系合金粉末とした。Rリッチ相形成合金である合金2についても実施例1と同様に溶解冷却後、これを粗粉碎し平均粒径15~25μmのR-T系合金粉末とした。R₂T₁₄B系金属間化合物相の面積率が異なるR-T-B系合金粉末に、R-T系合金粉末をそれぞれ10wt%混合し、これをN₂を粉碎媒体としジェットミルによって平均粒径2~5μmになるように微粉碎した。得られた微粉碎粉を10kOeの磁場中で成形圧力2ton/cm²で横磁場成形した。成形体は真空中で1080℃×2Hで焼結を行った。焼結体はAr雰囲気中で900℃×2Hの1次熱処理をした後560℃×1Hの2次熱処理を行った。以上の手順で得られた永久磁石の磁気特性の測定結果を表2に示す。

【0021】表2よりR-T-B系合金粉末に占めるR₂T₁₄B系金属間化合物相の面積比が95%以上であれば、(BH)_{max}が低下せずに高い保磁力iH_cを有する永久磁石が得られることがわかる。

【0022】

【表2】

| | R ₂ T ₁₄ B ₁ 相 面積率 (%) | 磁気特性 | | | 密度 g/cm ² |
|------|---|------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | | B _r (kG) | iH _c (kOe) | (BH) _m (MGOe) | |
| 本発明例 | 100 | 11.25 | 31.02 | 29.98 | 7.67 |
| | 98 | 10.83 | 31.03 | 27.56 | 7.67 |
| | 95 | 10.67 | 31.07 | 27.29 | 7.68 |
| 比較例 | 90 | 10.31 | 31.08 | 24.54 | 7.69 |
| | 85 | 10.03 | 31.09 | 23.20 | 7.69 |

【0023】(実施例3) 純度95%以上のNd、Dy、B、電解鉄を使用し高周波溶解によって重量比で26.0Nd-3.5Dy-69.45Fe-1.05BからなるR₂T₁₄B系金属間化合物相の面積比が98%の合金3と重量比で60.0Dy-40.0Fe、7

0.0Dy-30.0Fe、34.5Nd-35.5Dy-30.0FeからなるR共晶の面積率が0、9、15%である合金4、5、6を準備した。R-T-B系合金中のR₂T₁₄B系金属間化合物相は合金3を粗粉碎し、平均粒径15~25μmのR-T-B系合金粉末と

した。Rリッチ相形成合金である合金4、5、6については溶解冷却後、これを粗粉碎し平均粒径 $15\sim 25\mu\text{m}$ のR-T系合金粉末とした。R-T-B系合金粉末に、R共晶の面積比の異なるR-T系合金粉末をそれぞれ10wt%混合し、これをN₂を粉碎媒体としジェットミルによって平均粒径 $2\sim 5\mu\text{m}$ になるように微粉碎した。得られた微粉碎粉を10kOeの磁場中で成形圧

力 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で横磁場成形した。成形体は真空中で $1060^\circ\text{C}\times 2\text{H}$ で焼結を行った。焼結体はAr雰囲気中で $900^\circ\text{C}\times 2\text{H}$ の1次熱処理をした後 $580^\circ\text{C}\times 1\text{H}$ の2次熱処理を行った。以上の手順で得られた永久磁石の磁気特性の測定結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

| | | R共晶 面積率 (%) | 磁気特性 | | | 密度 g/cm^3 |
|----------|-----|-------------------|------------|--------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | | Br (kG) | iHc (kOe) | (BH) _m (MGOe) | |
| 本発明 例 | 合金4 | 0 | 11.40 | 33.90 | 31.10 | 7.66 |
| | 合金5 | 9 | 10.83 | 31.58 | 27.51 | 7.66 |
| 比較例 | 合金6 | 15 | 11.39 | 23.17 | 31.97 | 7.60 |

【0025】表3よりR-T系合金粉末に占めるR共晶の面積比が少ない方が、磁気特性が低下せずに高い保磁力iHcを有する永久磁石が得られることがわかる。

【0026】

【発明の効果】本発明によると、R₂T₁₄Bを主体とするR-T-B系合金粉末と、R共晶率が低く低融点であ

るR-T系合金粉末を混合することにより、保磁力iHcが高いR-T-B系永久磁石を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】R-T系合金粉末のR共晶の面積率に対する粗粉の酸素量を示した図である。

【図1】

